

## K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>の構造相移転に関する研究

著者	工藤 成史
号	842
発行年	1980
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/9578">http://hdl.handle.net/10097/9578</a>

氏 名	工 藤 成 史
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 56 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 ( 博 士 課 程 ) 応 用 物 理 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	$K_2SeO_4$ の 構 造 相 転 移 に 関 す る 研 究

指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 池 田 拓 郎		
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 池 田 拓 郎	東 北 大 学 教 授 高 橋 実	
	東 北 大 学 教 授 堀 江 忠 児	東 北 大 学 教 授 滝 本 昇	
	東 北 大 学 助 教 授 山 田 昌		

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

多くの強誘電体の中で、 $(NH_4)_2SO_4$  系に属す物質群は、1つの興味ある系を形成している。それらは、キュリー定数の小さい事などで特徴づけられる間接型強誘電体に属している。更に最近、それらの中のいくつかが、incommensurate な中間相を有するとの報告が為され、強誘電性発現の新しい機構として注目を集めるに致った。

これらの物質中で、 $K_2SeO_4$  は、incommensurate 性の存在が最初に報告された物質である事もあり、最も研究が進んでいる。また、構成イオンが他と比べ単純である事も併せ、より基本的な知見を与え得る物質であると考えられている。

元来、強誘電体の相転移は、結晶の対称性と深く結びついており、結晶物理学の典型的モデルと看做されてきた。そのような意味では、並進対称性が満たされない incommensurate 構造は特異なものと云える。これが、結晶中の欠陥や、それらに関係する何かのモードによるものである可能性はないであろうか。本研究では、先ずこの点を明らかにする為、X線回析により、 $K_2SeO_4$  の衛星反射観測を行う。

続いて、巨視的物理量の振舞を実験的に調べ、incommensurate 性と関連して何らかの特徴が現われるかどうかを明らかにする。その結果に対し、incommensurate 秩序変数を用いた現象論

の適用を試み、モデルの妥当性を検討する。

## 第2章 硫安系強誘電体の相転移に関する研究の概観

( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{SO}_4$  系強誘電体について為されてきた研究を概観し、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$  の位置付けを行った。

## 第3章 結晶育成、並びに物理的諸特

### 性測定法

測定に使用した結晶の育成について述べた後、各測定の主として原理的な部分について記した。特に、X線回折による衛星反射の簡易で精度の良い測定法を提案した。

## 第4章 超格子構造のX線による観測

X線単結晶ディフラクトメータにより、超格子構造に伴う衛星反射の位置を測定した。結果を図1に示す。 $T_3 < T < T_2$  の中間相が incommensurate であり、 $T < T_3$  の強誘電相が commensurate である事が分る。この結果は、試料に含まれる微粒子には影響されていない。また、中性子散乱による結果ともよく一致している。

## 第5章 構造相転移に伴う格子歪と弾性異常

転移に伴う自発歪を求める為、X線ボンダ法により格子定数の温度依存を測定した。各成分は、 $T_2$  以上では温度に対し直線的依存をするが、 $T_2$  で傾きが変わり、 $T_2$  以下ではやや非線形的温度依存を示す。これより得られた  $T_2$  以下における自発歪を、図2に示す。

弾性コンプライアンス定数の温度依存を、複合振動子法、及びピエゾ共振法により測定した。結果を図3に示す。

## 第6章 結晶光学的性質

複屈折の温度依存を、バビネの補正板を用いて測定した。各成分は、 $T_2$  以上では直線的な温度依存をし、 $T_2$  で傾きを変え、 $T_2$  以下では非線形的依存をする。 $T_2$  以下で発生する自発複屈折を図4に示す。

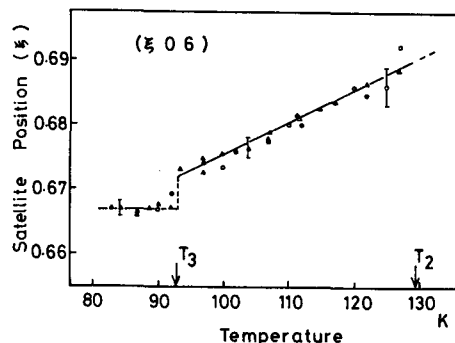


図1  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  における衛星反射位置の温度依存

● p, c, m; ○ p, h, m; ▲ b, c, m; △ b, h, f  
p: c 板試料, b: b 棒試料,  
c: 温度降下, h: 温度上昇,  
m: メンブランフィルタ(0.2  $\mu\text{m}$  pore)  
で結晶育成母液濾過,  
f: 濾紙により母液濾過

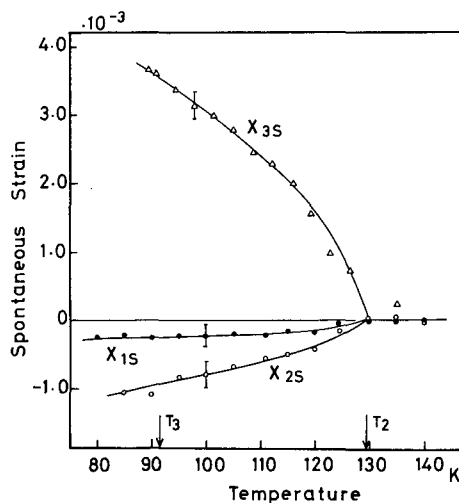


図2  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  の自発歪

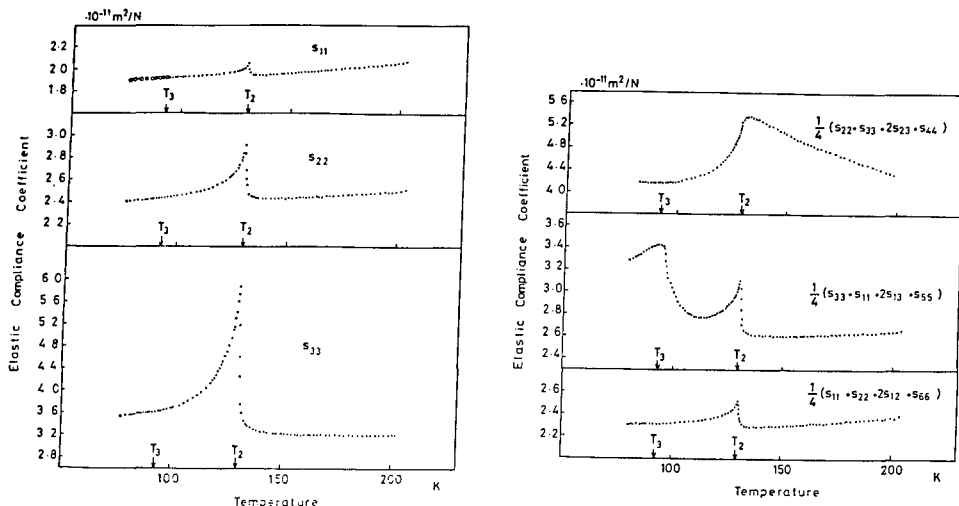


図3  $K_2SeO_4$  における弾性コンプライアンス定数成分の温度依存

自発複屈折に対する自発歪からの光弾性的寄与を評価する為、光弾性定数をも測定した。測定には、ファラデーセルにより精密化したセナルモン法を採用し、一軸性応力による複屈折の微小変化率より光弾性定数を求めた。得られた光弾性定数と自発歪の値より計算された光弾性的寄与が、図4の破線である。

## 第7章 構造相転移に対する静水高圧の効果

クランプ式の高圧セルを用い、誘電率を測定した。結果を図5に示す。また、決定されたP-T相図を図6に示す。格子定数の測定結果を使い、エーレンフェストの式より計算した $T_2$ の圧力係数は、実験値と良い一致を示した。

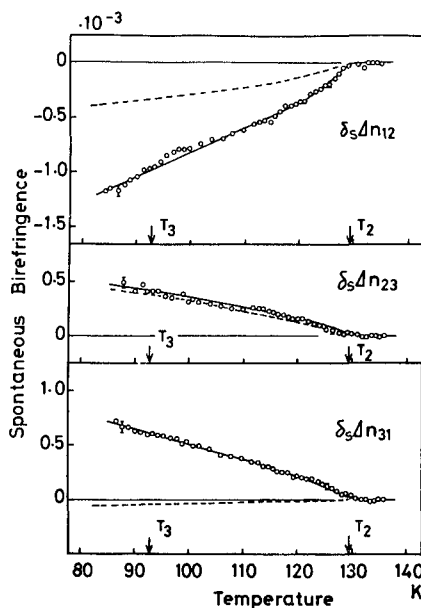


図4  $K_2SeO_4$  の自発複屈折

## 第8章 巨視的特性の現象論的解析

第5章より第7章までの測定結果に対し、incommensurate 秩序変数を導入した現象論による解析を試みた。その結果、殆どの物理量の振舞については説明可能であるが、説明困難な点も存在する事が分った。

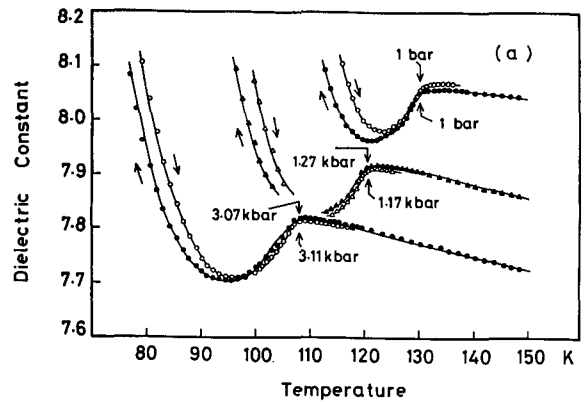
説明可能な点は、自発歪、自発複屈折、弾性コンプライアンス定数成分 $s_{11}$ 、 $s_{22}$ 、 $s_{33}$ の振舞、静水圧による転移点の低下、静水圧下での $\epsilon_c$ の $T_2$ 直下における振舞である。

説明困難な点としては、弾性コンプライアンス定数成分  $S_{44}$ ,  $S_{55}$  の振舞、静水圧により  $T_3$  における  $\epsilon_c$  ピークが小さくなる事が挙げられる。但し、 $S_{44}$ ,  $S_{55}$  については、ソフトモードとの結合を考える事により、定性的説明が可能である。

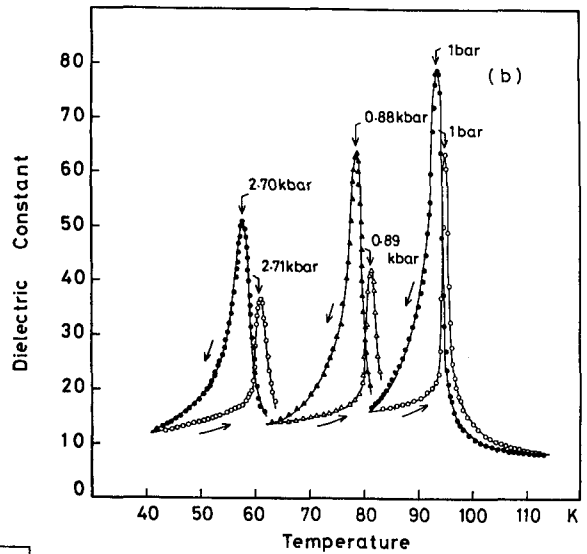
## 第9章 結 論

$K_2SeO_4$  の相転移の主たる特徴は次のようである。まず、incommensurate 構造が実際に存在し、commensurate 構造をとる相への転移が起る。巨視的物理量の大部分は、 $T_2$  において異常を示す。 $T_3$  において異常を示すのは、 $\epsilon_c$  と  $S_{55}$  のみである。巨視的物理量の挙動には、incommensurate 性を反映していると言えるような特異性はなく、一般の構造物相転移と酷似している。

Incommensurate 秩序変数を導入した現象論により、誘電的性質に説明困難な部分があった。この事は、incommensurate - commensurate 相転



(a)  $T_2$  近傍



(b)  $T_3$  近傍

図5  $K_2SeO_4$  の誘電率  $\epsilon_c$  の圧力、温度依存

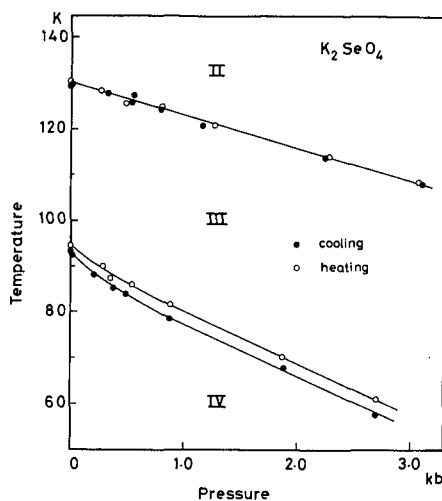


図6  $K_2SeO_4$  の P-T 相図

移に伴い強誘電性が誘起されるというモデル自体に不備な点が存在する可能性を示唆している。

以上のように、 $K_2SeO_4$  の相転移機構を理解するには、若干の問題点が残っている。しかし、転移の巨視的様相を殆ど明らかに出来た事で、一步を進め得たものと思われる。

## 審 査 結 果 の 要 旨

硫酸アンモニウムに代表される強誘電体の一群は、特異な転移の様相を示す。それらは間接型強誘電体の一種で、しかもその多くにインコメンシュレート（IC）と呼ばれる中間相が見出されている。しかし、転移機構とIC構造の関係については未だ解明されていない。その理由の一つは、IC構造の研究手段が限られていて他の物性との関連が明かでないことにある。従ってこの点を明かにすることが、誘電体材料の相転移一般への理解を深めるものと考えられる。

本研究は、この系の代表的な物質である $K_2SeO_4$ をとりあげ、種々の巨視的物理量の温度及び圧力に対する依存性を調べ、構造との関連性を明かにすることを目的としたもので、全篇9章よりなる。

第1章は序論である。第2章においては、 $K_2SeO_4$ と同族の結晶の相転移に関するこれ迄の研究を概観し、転移形態の点からこの物質の位置付けを行っている。

第3章では、本研究に必要な良質結晶の育成法並びに諸特性の測定法を述べ、特に著者の工夫による衛星反射のX線測定法を提案している。

第4章は、この方法により超格子構造を検出した結果を述べたもので、中間相のIC性を確認すると共に、中性子回析の結果とも一致する結果を得ている。

第5章では、格子定数並びに弾性の温度依存性を述べている。弾性の一成分を除く全成分及び格子歪の異常は、何れも高温側の転移点でおこり、低温側の転移点では見られないことを明かにしており、注目すべき知見である。

第6章では、複屈折の異常も、高温側の転移点のみでおこることが示される。自発複屈折の大きさは、前章で得た結果を用いた光弾性的寄与によるものだけではないことを強調している。

第7章は、静水高圧下における誘電異常の測定結果について述べている。その異常は、高温側の転移点における折れ曲りと、低温側の転移点における強誘電性に特徴的な極大とに見られる。これらの結果に基づき、P-T相図を決定している。

第8章においては、IC秩序変数を導入した現象論を用い、巨視的物性の異常について解析を試みている。現象の多くはこれによって理解されるが、なお説明困難な点があることを指摘し、導入した秩序変数について再検討する必要があることを示唆している。

第9章は結論である。

以上要するに、本論文は $K_2SeO_4$ の巨視的性質と構造との関係を明かにしたもので、応用物理学に寄与する所少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。